

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

09.06.2004

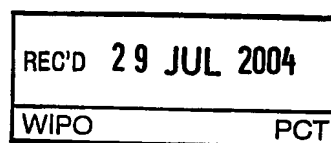
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 6月 9日

出願番号
Application Number: 特願2003-163748
[ST. 10/C]: [JP2003-163748]

出願人
Applicant(s): 三井化学株式会社

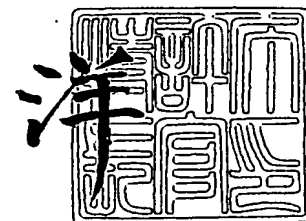


PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願

【整理番号】 P0002381

【提出日】 平成15年 6月 9日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 番地 3 2 三井化学株式会社
 内

 【氏名】 川崎 登

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 番地 3 2 三井化学株式会社
 内

 【氏名】 高後 修

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 番地 3 2 三井化学株式会社
 内

 【氏名】 塩冶 昌弘

【特許出願人】

 【識別番号】 000005887

 【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号

 【氏名又は名称】 三井化学株式会社

 【代表者】 中西 宏幸

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005278

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 架橋性メタクリル樹脂組成物および透明部材

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

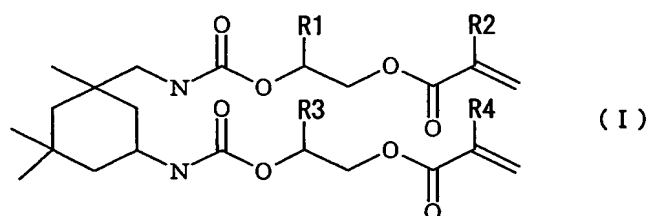
(A) メチルメタクリレート単量体、または／およびそのシラップ

(B) 下記一般式 (I) で表される化合物

(C) ラジカル開始剤

を含有するメタクリル樹脂組成物。

【化 1】



(式中、R1とR3、およびR2とR4はそれぞれにおいて同時に水素原子、または同時にメチル基を表す)

【請求項 2】

請求項 1 記載の樹脂組成物を硬化してなるメタクリル樹脂。

【請求項 3】

請求項 2 記載のメタクリル樹脂からなる成形体。

【請求項 4】

請求項 3 記載の成形体からなる透明部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐熱性や耐薬品性などが向上した透明部材に適した架橋性メタクリル樹脂組成物、より詳しくはメチルメタクリレート (MMA) と特定の化合物を含有する樹脂組成物、およびその樹脂、並びに該樹脂からなる透明部材に関する

【0002】

【従来の技術】

メタクリル樹脂（PMMA）は、優れた透明性および耐候性を有し機械的物性とのバランスがとれていることからグレージングやカーポートなどの建材、自動販売機前面板、店舗用看板や大型水槽などのディスプレイ、液晶用導光板、ゲーム器周辺部材、照明カバーなどの照明器具部材、バスタブなどのサニタリー部材、自動車用透明部材などとして用いられている。また、各種の光学レンズやプロジェクターのスクリーンなどの光学部材としても用いられるなどPMMAの用途は多様化しており、併せてPMMAに対する物性改善の要求も強い。

これにあって、PMMAの改質技術として、例えばMMAと α -メチルスチレン（ α -MS）との共重合樹脂（特許文献1）、MMAとスチレン（MS）或いは α -MSと無水マレイン酸との共重合樹脂（特許文献2等）、MMAと α -MSとマレイミドとの共重合樹脂（特許文献3）などが提案されている。また、メチルメタクリレート単量体またはそのシラップを（メタ）アクリロイル基を2個以上有する化合物と重合してなる部分架橋ゲル状重合体からなる成形材料（特許文献4等）なども提案されている。

上記の特許文献1～3等に記載の方法によればいずれも耐熱性は向上するものの、重合速度が著しく遅く、かつ高い重合率が得られない。また、重合体の着色が強く、透明性、耐候性、表面硬度、機械的強度らが低下する。一方、特許文献4記載の技術は成形材料の製造法および成形加工法の技術であり、PMMAの物性改善という目的に立脚したものではない。

【0003】

【特許文献1】

米国特許第3135723号

【特許文献2】

特開昭58-87104号公報

【特許文献3】

特開昭48-95490号公報

【特許文献 4】

特開平7-70236号

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、PMMA 本来の優れた透明性を損なうことなく、耐熱性、剛性、および耐薬品性などの樹脂物性を向上させるに適した架橋性メタクリル樹脂組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、該樹脂からなる透明部材を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、

(A) メチルメタクリレート単量体、または／およびそのシラップ

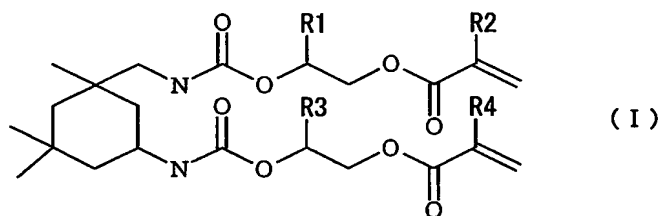
(B) 下記一般式 (I) で表される化合物

(C) ラジカル開始剤

を含有する架橋性メタクリル樹脂組成物

【0006】

【化 2】



【0007】

(式中、R1とR3、およびR2とR4はそれぞれにおいて同時に水素原子、または同時にメチル基を表す)

および該樹脂組成物を硬化してなるメタクリル樹脂、該樹脂からなる成形体および透明部材に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について具体的に説明する。

架橋性メタクリル樹脂組成物および樹脂

本発明の架橋性メタクリル樹脂組成物は、

(A) メチルメタクリレート単量体、または／およびそのシラップ

(B) 前記一般式 (I) で表される化合物

(C) ラジカル開始剤

を含有する組成物である。

ここで「そのシラップ」とは、メチルメタクリレート単量体にメチルメタクリレート重合体が溶解している粘稠液をいう。このメチルメタクリレート重合体はメチルメタクリレート単量体を有機過酸化物などのラジカル開始剤の存在下で所定の加熱条件で部分重合させて得られる。尚、この重合においては必要に応じて α , β -エチレン性不飽和単量体（但し、メチルメタクリレートを除く）が加えられる。

また、メチルメタクリレート重合体が成形材料であるビーズポリマーの場合もある。いずれの場合も、シラップは自製や市販品を購入して用いることができる。

前記一般式 (I) で表される化合物とは、

イソホロンジイソシアネートとヒドロキシ（メタ）アクリレート類の反応により得られるウレタンジ（メタ）アクリレート類である。ヒドロキシ（メタ）アクリレート類は、具体的には2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートである。

【0009】

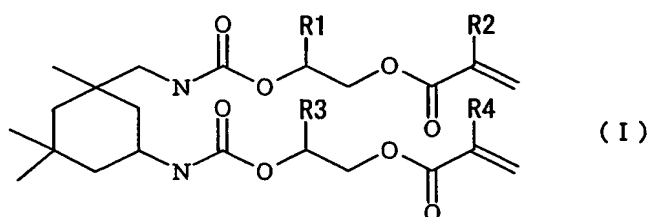
合成反応は通常実施されるウレタン化反応の条件でよく、反応が進み易いようにジブチル錫ジラウレートやジメチル錫ジクロライドなどの錫化合物、またはモルフオリン、ジメチルアミノベンゼンなどのアミン類を加えて行えばよい。また、反応中に生成物が重合する懸念がある場合には重合防止の目的で重合禁止剤を添加して行ってよい。更に、攪拌効率などの目的で反応に不活性な任意の溶媒を用いて実施してもよい。尚、この場合には反応後に溶媒を留去し、その後は精製或いは精製せずにウレタンジ（メタ）アクリレート類を得る。

本発明におけるウレタンジ（メタ）アクリレート類は、具体的には下記一般式（

I) において、

【0010】

【化3】



【0011】

- ①R1、R2、R3、R4の全てが水素原子である化合物
 - ②R1とR3がメチル基であり、R2とR4が水素原子である化合物
 - ③R1とR3が水素原子であり、R2とR4がメチル基である化合物
 - ④R1、R2、R3、R4の全てがメチル基である化合物
- である。

好ましくはR1とR3が水素原子であり、R2とR4がメチル基である化合物および、R1、R2、R3、R4の全てがメチル基である化合物である。

ここで、一般式 (I) の化合物は、メチルメタクリレート単量体、または／およびそのシラップ中のメチルメタクリレート重合体の分子を架橋させ三次元網目構造のPMMAを形成するものとして作用する。

【0012】

メチルメタクリレート単量体、または／およびそのシラップと一般式 (I) で表される化合物との使用割合は本発明の効果を発揮しえる範囲で任意であるが、添加量に伴う効果や重合の制御の点から、通常はメチルメタクリレート単量体、または／およびそのシラップ100重量部に対し、一般式 (I) の化合物は5～100重量部の範囲である。

尚、メチルメタクリレート単量体とそのシラップとの使用割合はシラップの重合度や粘度、およびメチルメタクリレート単量体との混合物の粘度やメチルメタクリレート重合体の濃度、或いは重合収縮率などを考慮した任意な割合でよい。

【0013】

本発明ではラジカル開始剤は特に限定されず、加熱重合にあっては公知の有機

過酸化物やアゾ化合物が使用できる。尚、加熱条件にもよるが有機過酸化物は通常は 10 時間半減期温度が 120℃ 以下の化合物が好ましい。例えば、クミルパーオキシネオデカノエート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイドなどである。また、アゾ化合物としては、アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、アゾビス(メチルブチルニトリル)などである。

これら化合物の選択においては 1 種を単独使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。尚、2 種以上の有機過酸化物を併用する場合には 10 時間半減期温度が 20℃ 以上離れている化合物同士を組み合わせるのが硬化効率において有利であるが特に限定するものではない。

一方、光重合にあつては公知の光感応性化合物を使用すればよく、例えば、ベンゾイン、ベンゾインモノメチルエーテル、ベンジル、p-メトキシベンゾフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタールなどである。

これら化合物の選択においても 1 種を単独使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

熱(光)ラジカル開始剤の使用量は、単量体混合物に対して 0.01~5 重量%の範囲であることが好ましい。尚、2 種以上を併用する場合にはその総重量が単量体混合物に対して 0.01~5 重量%の範囲である。

本発明のメタクリル樹脂組成物には必要に応じて他の重合性単量体、および酸化防止剤、帯電防止剤、防曇剤、或いは着色剤などの添加剤を添加してもよい。

このようにして調製した樹脂組成物は重合の直前に脱気、または脱気せずに所定の重合処方に則って硬化が施され架橋性メタクリル樹脂となる。

【0014】

樹脂成形体および該成形体の製造法

該樹脂組成物の硬化はどのような方法で行ってもよく、例えば、注型重合では次のようにして実施することができる。尚、注型重合では離型剤は用いなくてもよいが、用いるならば内部離型剤が利用しやすく、シリコン系、フッ素系、ワックス系、脂肪族金属石鹸系、酸性リン酸エステル系など、通常用いられる離型剤から選択すればよい。尚、使用量は単量体混合物に対し、0.02～0.3重量%の範囲である。

加熱による注型重合は、所望の形状の樹脂成形体をなす鑄型の空間部に先に調製した樹脂組成物を注入し加熱して硬化せしめ、その後脱型して成形体を得る重合法である。これにあつて、平板の樹脂成形体を得るには平型の鑄型を用いるのであるが、該鑄型は曲率のない平坦なガラス板やステンレス板の周縁部に塩化ビニール樹脂やシリコン樹脂の特定の厚みのシートやチューブをガスケットとして配設した後、もう1枚のガラス板やステンレス板を対向させて配置したものが一般的である。

本発明の加熱による硬化の加熱温度は単量体混合物およびラジカル開始剤の種類や使用量にもよるが、通常は40～170℃であるのが望ましい。より具体的には、加熱初期の温度が40℃以上、好ましくは50℃以上、より好ましくは60℃以上であつて、加熱終期の温度が170℃以下、好ましくは150℃以下、より好ましくは130℃以下であるのが望ましい。また、加熱時間は、加熱温度にもよるが通常は3～7時間、好ましくは3～5時間であるのが望ましい。

本発明の架橋性メタクリル樹脂成形体において、透明性の指標は、樹脂板を蛍光灯にかざして見た時に曇りが認められないことである。一方、耐熱性の指標であるT_g（TMA法）は、通常は130℃以上であり、好ましくは135℃以上、より好ましくは140℃以上である。また、剛性の指標である曲げ弾性率は、通常は3.2GPa以上、好ましくは3.6GPa以上、より好ましくは4.0GPa以上である。

更に、本発明の架橋性メタクリル樹脂成形体は、アセトンやトルエンなどの有機溶剤、苛性ソーダなどの無機アルカリ水溶液や硫酸などの無機酸の水溶液に対し強い耐性を示す。

【0015】

用途

本発明の架橋性メタクリル樹脂組成物を硬化してなる樹脂は、PMMA本来の透明性が損なわれず、耐熱性や剛性、および耐薬品性などが向上した成形体をする。

本発明の樹脂成形体は、グレージング材、各種カバー類、看板などの汎用の透明部材としては勿論のこと、耐熱性や剛性、および耐薬品性などに対する改善要求が強い光学部材にも好適に用いることができる。

例えば、リアプロジェクター用成形部品（拡散型リアプロジェクション・スクリーン、レンチキュラー・スクリーン、球面レンズ型／直交レンチキュラー型レンズアレイ・スクリーン、フレネルレンズ付拡散型／フレネルレンズ付レンチキュラー・スクリーン、リアプロジェクションTV用投写レンズ、リアプロジェクションTV用前面板など）、液晶基板、有機EL基板、タッチパネル基板、液晶用拡散板、液晶用プリズムシート、PDP前面板、液晶パネル保護板などが挙げられる。

また、本発明の架橋性メタクリル樹脂組成物は、アクリル系塗料や接着剤の改質にも適用できる。

【0016】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、以下の実施例および比較例において、重量部はgを表わす。

〈評価方法〉

樹脂（成形体）の各物性の評価は、以下のように行った。

- ・重合の容易性：暴走反応（ワカメ現象：樹脂表面が樹皮状を呈し乱れる現象）の有無、程度を以下の基準により目視で判定した。

- 起こらない
- △ 部分的に起こる
- × ほほ全面に起こる

・ 透明性 : 蛍光灯に樹脂板をかざし目視により、以下の基準で判定した。

- 何ら曇りが認められない
- △ かざす角度によっては薄っすらと曇りが認められる
- × はっきりと曇りが認められる

・ 耐熱性 : (株) リガクの TMA 分析装置 (TAS300) で T_g を測定した。

・ 剛性 : JIS K7171 法で曲げ弾性率を測定した。

・ 耐薬品性 : JIS K7114 法でアセトン、トルエン、10% 苛性ソーダ水溶液
10% 硫酸水溶液、各々について試験を行い以下の基準により
目視で判定した。

- 何ら異常が認められない
- △ 膨潤／クラックが発生する
- × 溶解する

【0017】

(合成例 1)

1,5,5-トリメチル-1-[(2-メタクリロイルオキシエチル) カルバモイルメチル]-3-(2-メタクリロイルオキシエチル) カルバモイルシクロヘキサン (IP-EM) の合成

攪拌機、温度計、乾燥管および滴下ロートを備えた 1 リットルのガラス製反応容器にイソホロンジイソシアネート (IPDI) を 200.0 g、触媒としてジブチル錫ジラウレート を 0.2 g、重合禁止剤として 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール (BHT) を 0.13 g 仕込み 70℃ に加熱した。この溶液の温度を 70℃ に保持しながら滴下ロートより 2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) 234.2 g を 2 時間かけて滴下した後、同温度で更に 8 時間攪拌して反応を行った。反応終了の判断は滴定法によるイソシアネート当量の測定においてイソシアネート基の 97% 以上が消費された時点を反応の終点とした。

なお、反応物の同定は、H-NMR および質量分析により行った。

【0018】

(合成例 2)

1,5,5-トリメチル-1-[(1-メタクリロイルオキシプロパン-2-イル)カルバモイルメチル]-3-(1-メタクリロイルオキシプロパン-2-イル)カルバモイルシクロヘキサンの合成 (IP-PM)

攪拌機、温度計、乾燥管および滴下ロートを備えた1リットルの反応容器にイソホロンジイソシアネート (IPDI) を200.0 g、触媒としてジブチル錫ジラウレートと0.2 g、重合禁止剤として2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール (BHT) を0.13 g 仕込み70℃に加熱した。この溶液の温度を70℃に保持しながら滴下ポートより2-ヒドロキシプロピルメタクリレート (HPMA) 259.4 g を2時間かけて滴下した後、同温度で更に8時間攪拌して反応を行った。反応終了の判断は滴定法によるイソシアネート当量の測定においてイソシアネート基の97%以上が消費された時点を反応の終点とした。

なお、反応物の同定は、H-NMRおよび質量分析により行った。

【0019】

(合成例 3)

1,5,5-トリメチル-1-[(1-アクリロイルオキシプロパン-2-イル)カルバモイルメチル]-3-(1-アクリロイルオキシプロパン-2-イル)カルバモイルシクロヘキサンの合成 (IP-PA)

攪拌機、温度計、乾燥管および滴下ロートを備えた1リットルの反応容器にイソホロンジイソシアネート (IPDI) を200.0 g、触媒としてジブチル錫ジラウレートと0.2 g、重合禁止剤として2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール (BHT) を0.13 g 仕込み70℃に加熱した。この溶液の温度を70℃に保持しながら滴下ポートより2-ヒドロキシプロピルアクリレート (HPA) 234.2 g を2時間かけて滴下した後、同温度で更に8時間攪拌して反応を行った。反応終了の判断は滴定法によるイソシアネート当量の測定においてイソシアネート基の97%以上が消費された時点を反応の終点とした。

なお、反応物の同定は、H-NMRおよび質量分析により行った。

【0020】

【実施例 1】

MMA単量体30重量部、MMA部分重合シラップ (三井化学社製・CX-1033) 70重量部、合成例1の化合物 (IP-EM) 5重量部の混合液に、ラジカル開始

剤として α -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 0.32 重量部を添加して室温下で混合し、その後脱気して重合に備えた。

この組成物を、一辺が 200 mm のガラス板に塩化ビニール製のガスケットを配した空間距離が 2 mm の注型重合用鋳型に注入した。その後、熱風循環炉で 60℃ で 2 時間加熱し、引き続き 130℃ で 1 時間加熱して重合を行った。

重合中は何ら異常は認められず、脱型も容易で面状態が良好な透明樹脂板を得た。

【0021】

【実施例 2】

MMA 単量体 65 重量部、MMA 部分重合シラップ（三井化学社製・CX-1033）35 重量部、合成例 1 の化合物（IP-EM）40 重量部の混合液に、ラジカル開始剤としてクミルパーオキシネオデカノエート 0.42 重量部と α -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 0.14 重量部を添加して室温下で混合し、その後脱気して重合に備えた。

この組成物を、実施例 1 に示した注型重合用鋳型に注入した。その後、熱風循環炉で 50℃ で 3 時間加熱し、引き続き 130℃ で 2 時間加熱して重合を行った。重合中は何ら異常は認められず、脱型も容易で面状態が良好な透明樹脂板を得た。

【0022】

【実施例 3】

MMA 単量体 90 重量部、MMA ビーズポリマーシラップ（三菱レイヨン社製・SY-102C）10 重量部、合成例 1 の化合物（IP-EM）70 重量部の混合液に、ラジカル開始剤として α -ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート 0.51 重量部を添加して室温下で混合し、その後脱気して重合に備えた。

この組成物を実施例 1 に示した注型重合用鋳型に注入した。その後、熱風循環炉で 60℃ で 3 時間加熱し、引き続き 140℃ で 2 時間加熱して重合を行った。重合中は何ら異常は認められず、脱型も容易で面状態が良好な透明樹脂板を得た。

【0023】

【実施例 4】

MMA単量体100重量部、合成例2の化合物(IP-PM)12重量部の混合液に、ラジカル開始剤として2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)0.22重量部とt-ブチルパーオキシイソブチレート0.11重量部、離型剤として酸性リン酸エステル系離型剤(ジュボン社製・ZelecUN)0.11重量部を添加して室温下で混合し、その後脱気して重合に備えた。

この組成物を実施例1に示した注型重合用鋳型に注入した。その後、熱風循環炉で50℃で3時間加熱し、引き続き130℃で1時間加熱して重合を行った。重合中は何ら異常は認められず、脱型も容易で面状態が良好な透明樹脂板を得た。

。

【0024】**【実施例 5】**

MMA単量体70重量部、MMA部分重合シラップ(三井化学社製・CX-1033)30重量部、合成例2の化合物(IP-PM)25重量部の混合液に、ラジカル開始剤としてクミルパーオキシネオデカノエート0.25重量部とベンゾイルパーオキサイド0.25重量部を添加して室温下で混合し、その後脱気して重合に備えた。

この組成物を実施例1に示した注型重合用鋳型に注入した。その後、熱風循環炉で50℃で3時間加熱し、引き続き130℃で2時間加熱して重合を行った。重合中は何ら異常は認められず、脱型も容易で面状態が良好な透明樹脂板を得た。

。

【0025】**【実施例 6】**

MMA単量体20重量部、MMA部分重合シラップ(三井化学社製・CX-1033)80重量部、合成例2の化合物(IP-PM)30重量部の混合液に、ラジカル開始剤としてベンゾイルパーオキサイド0.65重量部を添加して室温下で混合し、その後脱気して重合に備えた。

この組成物を実施例1に示した注型重合用鋳型に注入した。その後、熱風循環炉で60℃で3時間加熱し、引き続き130℃で2時間加熱して重合を行った。

重合中は何ら異常は認められず、脱型も容易で面状態が良好な透明樹脂板を得た。

【0026】

【実施例 7】

MMA単量体 80 重量部、MMAビーズポリマーシラップ（三菱レイヨン社製・SY-102C）20 重量部、合成例 2 の化合物（IP-PM）45 重量部の混合液に、ラジカル開始剤として *t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 0.29 重量部とジクミルパーオキサイド 0.15 重量部、離型剤として酸性リン酸エステル系離型剤（ジュボン社製・ZelecUN）0.15 重量部を添加して室温下で混合し、その後脱気して重合に備えた。

この組成物を実施例 1 に示した注型重合用鋳型に注入した。その後、熱風循環炉で 60℃で 3 時間加熱し、引き続き 140℃で 2 時間加熱して重合を行った。重合中は何ら異常は認められず、脱型も容易で面状態が良好な透明樹脂板を得た。

【0027】

【実施例 8】

MMA単量体 50 重量部、MMA部分重合シラップ（三井化学社製・CX-1033）50 重量部、合成例 3 の化合物（IP-PA）20 重量部の混合液に、ラジカル開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 0.48 重量部と *t*-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート 0.16 重量部を添加して室温下で混合し、その後脱気して重合に備えた。

この組成物を実施例 1 に示した注型重合用鋳型に注入した。その後、熱風循環炉で 50℃で 3 時間加熱し、引き続き 140℃で 1 時間加熱して重合を行った。重合中は何ら異常は認められず、脱型も容易で面状態が良好な透明樹脂板を得た。

【0028】

【比較例 1】

MMA単量体 80 重量部、MMA部分重合シラップ（三井化学社製・CX-1033）20 重量部の混合液に、ラジカル開始剤としてラウロイルパーオキサイド 0.

3重量部とベンゾイルパーオキサイド0.2重量部を添加して室温下で混合し、その後脱気して重合に備えた。

この組成物を実施例1に示した注型重合用鋳型に注入した。その後、熱風循環炉で50℃で3時間加熱し、その後80℃で1時間、最後に130℃で1時間加熱して重合を行った。

重合の80℃保持中にガスケット近傍にワカメ現象が発生した。面状態はワカメ現象以外の部分は良好な透明樹脂板を得た。

【0029】

【比較例2】

MMA単量体75重量部、MMA部分重合シラップ（三井化学社製・CX-1033）25重量部、ネオペンチルグリコールジメタクリレート（N-M）25重量部の混合液に、ラジカル開始剤としてｔ-ブチルパーオキシイソブチレートを添加して室温下で混合し、その後脱気して重合に備えた。

この組成物を実施例1に示した注型重合用鋳型に注入した。その後、熱風循環炉で60℃で3時間加熱し、引き続き140℃で1時間加熱して重合を行った。重合の60℃保持中に僅かにワカメ現象が発生したが、脱型後面状態は概ね良好な透明樹脂板を得た。

【0030】

【比較例3】

MMA単量体85重量部、MMA部分重合シラップ（三井化学社製・CX-1033）15重量部、合成例1の化合物（IP-EM）150重量部の混合液に、ラジカル開始剤としてクミルパーオキシネオデカノエート0.75重量部とｔ-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.25重量部を添加して室温下で混合し、その後脱気して重合に備えた。

この組成物を実施例1に示した注型重合用鋳型に注入し、その後、熱風循環炉で50℃で4時間加熱し、引き続き140℃で2時間加熱して重合を行った。重合の50℃保持中にワカメ現象が発生し、また、140℃中に重合体にクラックが入った。

【0031】

上記実施例 1 ～ 8 および比較例 1 ～ 3 について、単量体混合物の組成比および樹脂（成形体）の物性評価を表－1 に示す。

【 0 0 3 2 】

【表1】

【表-1】 単量体混合物の組成比および樹脂（成形体）の物性評価

| 単量体混合物の組成比（重量部） | | | | | | | | | | 樹脂（厚さ2mmの樹脂板）の物性評価 | | | | |
|-----------------|------|----------------|-------|-------|-----------|------------|-------------|------------------|------------|--------------------|------|-------------|---------------------------------------|--|
| MMA | | 合成例(1)~(3)の化合物 | | | 他の 単量体 | 重合の 容易性 | 透 明 性 | 耐熱性 Tg (℃) | 剛性※ GPa | 耐薬品性 | | | | |
| 単量体 | アクリル | IP-EM | IP-PM | IP-PA | | | | | | アセトン | トルエン | 10% NaOH | 10% H ₂ SO ₄ | |
| 実施例1 | 30 | 70 | 5 | — | — | ○ | ○ | 131 | 3.0 | △ | ○ | ○ | ○ | |
| 実施例2 | 65 | 35 | 40 | — | — | ○ | ○ | 141 | 3.8 | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| 実施例3 | 90 | 10 | 70 | — | — | ○ | ○ | 145 | 4.1 | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| 実施例4 | 100 | 0 | — | 12 | — | ○ | ○ | 133 | 3.3 | △ | ○ | ○ | ○ | |
| 実施例5 | 70 | 30 | — | 25 | — | ○ | ○ | 140 | 3.6 | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| 実施例6 | 20 | 80 | — | 30 | — | ○ | ○ | 142 | 3.7 | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| 実施例7 | 80 | 20 | — | 45 | — | ○ | ○ | 144 | 3.8 | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| 実施例8 | 50 | 50 | — | — | 20 | ○ | △ | 134 | 3.4 | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| 比較例1 | 80 | 20 | — | — | — | △~○ | ○ | 112 | 2.7 | × | × | ○ | ○ | |
| 比較例2 | 75 | 25 | — | — | — | △~○ | △ | 133 | 3.1 | △ | △ | ○ | ○ | |
| 比較例3 | 85 | 15 | 150 | — | — | × | △ | 152 | 4.5 | ○ | ○ | ○ | ○ | |

※剛性は曲げ弾性率の値である。

【0033】

【本発明の効果】

本発明により、PMMA本来の優れた透明性を損なうことなく、耐熱性、剛性、および耐薬品性などの樹脂物性を向上させるに適した架橋性メタクリル樹脂組成物を得ることができる。さらには、該樹脂組成物からなる樹脂、成形体、透明部材を提供することが可能となった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】本発明は、耐熱性、剛性、耐薬品性などが向上した透明部材に適したメタクリル樹脂組成物を提供することを目的としている。また、本発明は、重合時に重合反応の暴走を生じずに製造されるメタクリル樹脂（成形体）を提供することを目的としている。

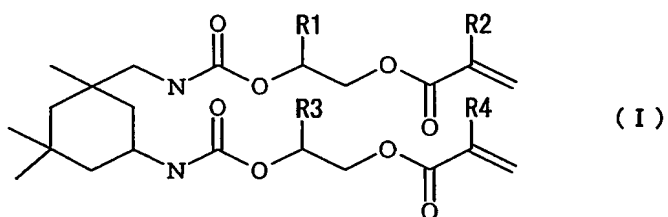
【解決手段】

(A) メチルメタクリレート単量体、または／およびそのシラップ

(B) 下記一般式 (I) で表される化合物

(C) ラジカル開始剤

を含有する架橋性メタクリル樹脂組成物。



(式中、R1とR3、およびR2とR4はそれぞれにおいて同時に水素原子、または同時にメチル基を表す)

【選択図】 なし

特願 2003-163748

出願人履歴情報

識別番号 [000005887]

1. 変更年月日 1997年10月 1日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
氏 名 三井化学株式会社
2. 変更年月日 2003年11月 4日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区東新橋一丁目5番2号
氏 名 三井化学株式会社